

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-098653

(43)Date of publication of application : 30.04.1988

(51)Int.Cl.

G03C 1/733

(21)Application number : 61-244977

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 15.10.1986

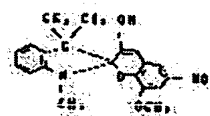
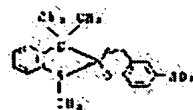
(72)Inventor : ARAKAWA SEIICHI
NAGAI TORU
YASUZUKA HIROSHI
HATA KATSUSHIGE

(54) PHOTOCROMIC FILM

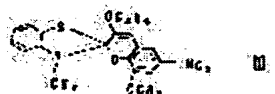
(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent deterioration of a photosensitive layer due to a crack and a stain by providing a protective layer on a photosensitive layer contg. a specific spiropyrane as a main component.

CONSTITUTION: The titled film comprises the photosensitive layer contg. the spiropyrane compd. as the main component provided on a substrate, and the protective layer provided on the photosensitive layer. The spiropyrane compd. contd. in the titled film is exemplified preferably by the compd. shown by formulas IWIII. Said compds. are used by dissolving various kinds of industrial solvents representative to alcohols, ketones and ethers, and a mixture thereof, and by applying the obtd. solution on the substrate, followed by drying it. The resin composed of the protective layer is preferably a crosslinking type resin, further preferably a thermosetting type resin, and preferably a colorless and transparent resin. The protective resin is exemplified by an acrylic resin, an epoxy resin, silicone, polyurethane and polysulfide, etc.



(式I、IIは特許請求の範囲に示す化合物である。)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-98653

⑤ Int.Cl.⁴

G 03 C 1/733

識別記号

庁内整理番号

8205-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 フォトクロミックフィルム

⑰ 特 願 昭61-244977

⑱ 出 願 昭61(1986)10月15日

⑲ 発 明 者	荒 川 清 一	東京都品川区北品川6丁目7番35号 会内	ソニー株式会社株式
⑲ 発 明 者	永 井 透	東京都品川区北品川6丁目7番35号 会内	ソニー株式会社株式
⑲ 発 明 者	安 塚 弘	東京都品川区北品川6丁目7番35号 会内	ソニー株式会社株式
⑲ 発 明 者	秦 勝 重	東京都品川区北品川6丁目7番35号 会内	ソニー株式会社株式
⑳ 出 願 人	ソニー株式会社	東京都品川区北品川6丁目7番35号	
㉑ 代 理 人	弁理士 土屋 勝		

明 細 書

(発明の概要)

1. 発明の名称

フォトクロミックフィルム

2. 特許請求の範囲

1、基材、この基材上に設けられスピロピラン系化合物を主成分とする感光層及びこの感光層上に設けられた保護層を有してなるフォトクロミックフィルム。

2、保護層の厚さが0.5 ~ 1.5 μ mである特許請求の範囲第1項記載のフォトクロミックフィルム。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

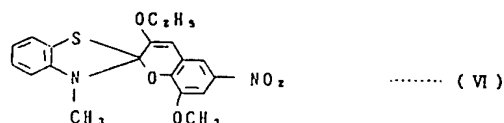
本発明は、各種記録材料、記憶材料及び複写材料等に用いられるフォトクロミックフィルムに関するものである。

本発明はフォトクロミックフィルムにおいて、スピロピラン系化合物を主成分とする感光層の上に保護層を設けることにより、キズや汚れによる感光層の劣化を防止し、繰り返し使用を可能としたものである。

(従来の技術)

スピロピラン系化合物を記録材料とするフォトクロミックフィルムは発色濃度が高く、解像性に優れ、又、発色及び消色が可逆的であるのでその上に画像を繰り返し形成することができることから、各種記録材料、記憶材料、複写材料等に応用が期待できる。

更に、上記フォトクロミックフィルムを、印刷分野、特にプリント配線板の分野で、急速な需要の拡大や大サイズ化、高密度化、多層化等の進展に伴い、短時間、大量作製が必要とされる高精度なマスクパターンフィルムとして用いることが提案されている。



で示される化合物等が好適である。

上記化合物は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチルなどのエステル類、さらにはベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、クロロホルムなどに代表される各種汎用溶媒及びこれらの混合溶媒に溶解する。したがって、この化合物を感光層として用いるには、上記溶媒に高分子物質と共に溶解し、支持体に塗布乾燥すればよい。

上記高分子物質としては、前記スピロピラン系化合物との相溶性がよく、かつフィルム形成能の

する樹脂は無色で透明性のある樹脂が好ましい。このような保護層用の樹脂としては、アクリル系樹脂（アクリル系プレポリマー＋架橋剤、シアノアクリレート系など）、エポキシ樹脂、シリコン、ポリウレタン、ポリサルファイドなどを用いることができる。

上記保護層の厚さは $0.5\mu\text{m}$ 以下だと効果がなく、 $1.5\mu\text{m}$ 以上だとフォトクロミックフィルムに形成された画像の転写の際の解像性に問題がある。

なお、本発明では感光層と基材との間に接着性を改善するための樹脂層を設けてもよい。

本発明のフォトクロミックフィルムの感光層に対して光照射すれば、暗室での現像や定着操作を必要とすることなく高解像度を有する画像が形成される。この光照射は、例えばレーザ走査によってもよく、コンピュータデザイン (CAD) された画像をそのまま書き込むこともできる。

また、この場合、上記のスピロピラン化合物の発色あるいは消色が紫外光の照射やレーザ光の照

射によって可逆的にコントロール可能であることから、本発明のフォトクロミックフィルムは消色やネガ・ポジ反転操作、修正等が容易にでき、また繰り返し使用することができる。

また、本発明のフォトクロミックフィルムの基材は、ポリエチレンテレフタレート、セルロースアセテート、ポリカーボネート、通常の紙、バライタ紙、ガラス、金属等からなってもよい。

本発明のフォトクロミックフィルムの保護層を形成する樹脂は架橋型のものが好ましく特に熱硬化するものが好ましい。UV（紫外線）硬化型であるとUV硬化に伴って感光層のスピロピランが発色してしまい好ましくない。又、保護層を形成

射によって可逆的にコントロール可能であることから、本発明のフォトクロミックフィルムは消色やネガ・ポジ反転操作、修正等が容易にでき、また繰り返し使用することができる。

本発明のフォトクロミックフィルム上に形成された画像を直ちに印刷する場合には、このフォトクロミックフィルムを最終フィルムとすることも可能であるが、透明な基材を使用した場合、修正やその他の操作が済んだ最終画像は銀塩フィルムあるいは印画紙に転写して安定化を図ることができる。銀塩フィルムあるいは印画紙としては、従来より公知のものをいずれも使用することができる。

たとえば、銀塩フィルムに本発明のフォトクロミックフィルムを重ねて露光することにより画像を銀塩フィルムに転写することができるが、ここで、スピロピラン系化合物が発色状態であっても可視光域の光を一部透過するため、この透過光をカット（遮蔽）するためのフィルタを通して露光を行うとカブリのない鮮明な画像が得られる。

従って印刷工程、特にプリント配線板作製の中間工程で従来用いている銀塩写真フィルムの一部を本発明のフォトクロミックフィルムで置き換えることができる。しかも本発明のフォトクロミックフィルムは感光層表面を保護する保護層を有しているため繰り返し使用でき、コスト面で有利である。

(実施例)

以下、本発明の一実施例を図面に沿って説明する。

幅152mm、厚さ100μmの透明PET製ベースフィルム1上に、公知のナイフコーターを用いて下記組成

スピロピラン(式(IV))	3重量部
塩化ビニル-塩化ビニリデン	
共重合体	30重量部
(電気化学工業製デンカビニル #1000W)	
テトラヒドロフラン	60重量部
シクロヘキサノン	40重量部

が少なかったが、シンナーでは著しく侵された。

次に、本実施例のフォトクロミックフィルムを用いてプリント配線板版下作成工程のシミュレート実験を行った。まず、CAD出力データからフォトプロッタで作画した銀塩フィルム(ポジ)(富士写真フィルム製、LO-100)をマスクとして、6kWメタルハライド光源を用い、紫外線透過(400nm以下)フィルタ(HOYA製、U-330)を通して2分間露光を行い、本実施例のフォトクロミックフィルムにこの銀塩フィルムの画像を転写した。次いで、4kW光源を有する写真引伸ばし機(富士写真フィルム製、A450型)の原板はさみにこのフォトクロミックフィルムを挿入し、レンズと銀塩フィルム(富士写真フィルム製、LO-100)との間に500nmの以下の波長の光をカットする黄色フィルタ(コダック製、ラッテン・ゼラチンフィルタNo. 15)を装着してフォトクロミックフィルムから銀塩フィルムへのパターン転写を行った。この転写の倍率は2倍、露光時間は30~35秒であった。こ

の溶液を塗布、乾燥してスピロピラン層2を形成した。次いで常温硬化型アクリル樹脂(ユビカ®コートAC3009A(日本ユビカ製))をエタノールで適当な濃度に希釈したものを、上記と同様にナイフコーターを用いて上記スピロピラン層2に塗布、乾燥して保護膜3を形成した。こうして得られた本実施例のフォトクロミックフィルムは第1図の構成を有し、厚さ約100μmのベースフィルム(基材)1と、厚さ約7μmのスピロピラン層(感光層)2と、厚さ約1μmの保護膜(保護層)3とからなっていた。

本実施例のフォトクロミックフィルムの保護膜3は硬く、H以上の鉛筆硬度を有し、エタノール又はシンナーを含浸した布又は紙でふいてもキズつきはみられず、又、これらの溶剤に侵されることはなかった。一方、本実施例のフォトクロミックとは保護層を欠く点のみが異なるフォトクロミックフィルムをつくってエタノール及びシンナーでふくと、キズが発生すると同時にこれらの溶剤に侵された。この場合、エタノールでは侵され方

の操作によりフォトクロミックフィルムのパターンが銀塩フィルムへ鮮明に転写された(ポジ)。

更に、上記シミュレート実験においてパターンが形成されたフォトクロミックフィルムを恒温槽により60℃で10分間加熱してパターンを消し、上記シミュレート実験と同様の操作で別のパターンを書き込み、銀塩フィルムに転写した。以上の操作を10回繰り返し行ったが、本実施例のフォトクロミックフィルムには常に鮮明なパターンが形成され、従って、銀塩フィルム上に鮮明にパターンが転写された。一方、フォトクロミックフィルムの感光層は汚れと傷から完全に保護されていた。

(発明の効果)

本発明は、フォトクロミックフィルムが上述の構成を有するようにしているため、印刷、特にプリント配線板作製の中間工程で従来用いている銀塩フィルムの一部をフォトクロミックフィルムで置き換えることができ、しかも本発明のフォトク

ロミックフィルムは繰り返し使用できることからコスト面で有利である。

本発明のフォトリミックフィルムは、レーザーブロックによりCAD出力データを描画することも可能である。

4. 図面の簡単な説明

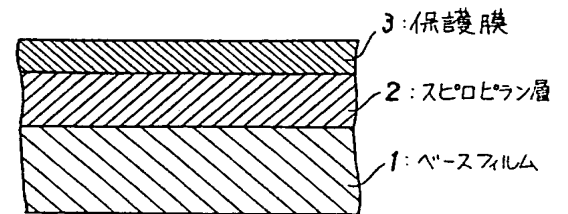
図面は本発明の一実施例を示す断面図である。

なお図面に用いた符号において、

- 1ベースフィルム
- 2スピロピラン層
- 3保護膜

である。

代 理 人 土 屋 勝



実 施 例